

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Hiroto KIDOKORO**

Group Art Unit: **Not Yet Assigned**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Examiner: **Not Yet Assigned**

Filed: **January 30, 2004**

For: **TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC IMAGE**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: January 30, 2004

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications are hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2003-025741, filed February 3, 2003**

**Japanese Appln. No. 2003-187615, filed June 30, 2003**

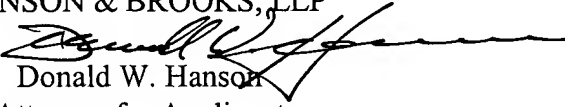
In support of this claim, the requisite certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, KRATZ, QUINTOS,  
HANSON & BROOKS, LLP

  
Donald W. Hanson  
Attorney for Applicant  
Reg. No. 27,133

DWH/jaz  
Atty. Docket No. **040032**  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



**23850**

PATENT TRADEMARK OFFICE

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月    3 日  
Date of Application:

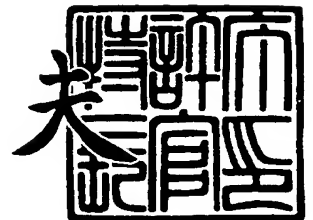
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 2 5 7 4 1  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 2 5 7 4 1 ]

出      願      人                      日 本 ゼ オ ン 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    1 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 1 2 8 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 KP3087

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸ノ内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社  
                        会社内

    【氏名】 木所 広人

【特許出願人】

    【識別番号】 000229117

    【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100104684

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 関根 武

【選任した代理人】

    【識別番号】 100107939

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大島 由美子

【選任した代理人】

    【識別番号】 100100413

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡部 温

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 158194

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなるトナー粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、

該トナー粒子の体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $3 \sim 10 \mu m$  であり、体積平均粒径と個数平均粒径 ( $D_p$ ) との比 ( $D_v / D_p$ ) が  $1 \sim 1.3$  であり、平均円形度が  $0.93 \sim 0.995$  であり、

該トナー粒子を樹脂中に包埋させて薄片を切り出した後、トナー粒子断面像を電子顕微鏡で写真撮影し、その写真に観察される、島状分離相を有し、かつトナー粒径が体積平均粒径の  $0.6 \sim 1.2$  倍であるトナー粒子断面像のうち、島状分離相の最大径が  $1 \mu m$  以下であり、島状分離相の最外部がトナー粒子表面から該トナー粒子の粒径の  $0.01 \sim 0.15$  倍の深さに存在するトナー粒子断面像が  $25$  個数%以上である、静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 テトラヒドロフラン抽出成分含有量が  $10 \sim 80$  重量%である、請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】  $5 mg KOH / g$  以下の酸価を有し、 $3.25 mg HCl / g$  以下の塩基価を有する、請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、更に詳細には、良好な耐オフセット性及び良好な保存性を有する静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

電子写真法とは、感光体に形成された静電潜像を、着色粒子と外添剤とからなる静電潜像現像剤用トナーで現像し、必要に応じて紙又は OHP シート等の記録材に、帯電したトナーを転写した後、転写されたトナーを定着して印刷物を得る方法である。トナーを用いて現像する方法又はトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案されており、それぞれの画像形成プロセスに適した方

法が採用されている。

#### 【 0 0 0 3 】

トナー画像を定着する方法としては、現在、熱を利用した熱定着法が主流となっている。このような熱定着法としては、熱ローラ一定着法が、熱効率の高さ、高速対応性及び安全性の高さを有する点で、もっとも多くの機械で採用されている。しかしながら、熱定着法には、直接熔融したトナー像と接触するためにトナーが熱ロールに付着して、後の画像を汚す、所謂オフセット現象や、甚だしくは被定着物ごと熱ロールに巻き付いてしまう、所謂巻き付き現象が避け難いと言う欠点がある。トナーの熱ロールへの付着を減少させるには、トナー粒子に、トナー結着樹脂に溶解せずに、低軟化点で流動化する凝集エネルギーが小さいワックスや、オイルなどを併存させると効果的である。

#### 【 0 0 0 4 】

また、トナーの融解に要するエネルギーを小さくするためには、低温で熔融する成分の含有量を増加することにより達成できるが、このような物質がトナー表面に存在すると、トナーの流動性を低下させ、現像性を低下させたり保存性が低下するという欠点がある。

従来、トナーは、一般に熱可塑性樹脂中に着色材を混合・熔融し、着色材を均一に分散させた後、微粉碎、分級することにより、所望の粒径を有するトナーとして製造する粉碎法により製造するのが一般的であった。粉碎法によるトナーの製造方法は技術として比較的安定しており、各材料、各工程の管理も比較的容易に行うことができるが、得られたトナーの破断面に内容物が露出するため、前述した低融点化のための成分や離型のための成分が露出してしまい、画像形成に悪影響を及ぼすという問題があった。

#### 【 0 0 0 5 】

このような問題点を解消するため、所謂重合法によるトナー製造方法が提案されている。例えば、特開昭 5 3 - 1 7 7 3 6 号公報には、顔料を単量体中に分散し、顔料含有単量体を水性媒質中で処理してトナーの大きさの単量体を懸濁液中で形成し、この単量体を重合期間中攪拌し、重合後に処理してこの粒の感湿性を減じ、次にトナー粒を回収採取することを特徴とする、懸濁重合法によるトナー

製造方法が開示されている。

しかしながら、上述した製造方法により得られた重合トナーでも、系中に低温溶融のワックスを多量に含有させた場合は、通常的环境下では良質な画像を得ることができるが、高温環境に放置した場合には、耐ブロッキング性が低下し、かつ著しく現像性が低下するという現象が発生するという問題がある。

#### 【0 0 0 6】

特開平 5 - 1 9 7 1 9 3 号公報には、高軟化点樹脂（A）及び低軟化点物質（B）の少なくとも 2 種の成分を含有しており、A 相と B 相とに分離した構造を有していて、トナー粒子表面からトナー粒径の 0. 1 5 倍の深さまでの表面近傍には、該 B 相が存在せず、該トナー粒子の有機溶剤及び重合性単量体の総含有量が 1, 0 0 0 p p m 以下である静電荷像現像用トナーが開示されている。該公報は、この静電荷像現像用トナーは、低温定着性に優れ、定着器への離型剤塗布を必要としないものであり、その内部構造が表層部（A 相）と中心部（B 相）とを有し、表層部と中心部で機能分離させたので、耐ブロッキング性が向上することを開示している。しかし、該公報に開示されるような離型効果を示すためには、トナー中の低軟化点物質の含有量を多くしなければならず、結果として画質に悪影響を与えるということがわかった。

#### 【0 0 0 7】

本出願人は、特開 2 0 0 0 - 5 6 5 0 8 号公報に、トナー断面中に 0. 0 2 ~ 3  $\mu$  m の個数平均粒径で離型剤を含有した、懸濁重合法によるコア・シェル構造を有する重合トナーを開示している。該公報では、保存性を高めるため、トナーの外側に、さらに薄いシェル構造を設けたトナーで、転写性に優れ、高画質の画像を得ることができることを開示している。このトナーは保存性及び高画質を両立させたものであるが、耐オフセット性が更に向上したトナーが望まれている。また、保存性についても更に向上させることが望まれている。

#### 【0 0 0 8】

また、本出願人は、特開 2 0 0 2 - 1 0 8 0 1 2 号公報に、負帯電制御樹脂と、着色剤とを混合し、負帯電制御樹脂組成物を得る工程を有する、負帯電性トナーの製造方法を開示している。該公報に開示されたトナーは、鮮明な色調と、安

定した帯電性と、優れた転写性とを有するものであるが、耐オフセット性及び保存性が更に向上したトナーが望まれている。

#### 【0009】

##### 【特許文献1】

特開昭53-17736号公報

##### 【特許文献2】

特開平5-197193号公報

##### 【特許文献3】

特開2000-56508号公報

##### 【特許文献4】

特開2002-108012号公報

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、良好な耐ホットオフセット性及び保存性を有する静電荷像現像用トナーを提供することにある。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなるトナー粒子の体積平均粒径、体積平均粒径と個数平均粒径との比、平均円形度を特定の範囲にするとともに、島状分離相を有するトナー粒子のうちの、トナー粒子表面から特定範囲に島状分離相が存在する割合を特定の範囲とすることにより、上記目的を達成し得るという知見を得た。

#### 【0012】

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤からなるトナー粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、該トナー粒子の体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $3 \sim 10 \mu m$  であり、体積平均粒径と個数平均粒径 ( $D_p$ ) との比 ( $D_v/D_p$ ) が  $1 \sim 1.3$  であり、平均円形度が  $0.93 \sim 0.995$  であり、該トナー粒子を樹脂中に包埋させて薄片を切り出した



後、トナー粒子断面像を電子顕微鏡で写真撮影し、その写真に観察される、島状分離相を有し、かつトナー粒径が体積平均粒径の0.6～1.2倍であるトナー粒子断面像のうち、島状分離相の最大径が1  $\mu$ m以下であり、島状分離相の最外部がトナー粒子表面からトナー粒子の粒径の0.01～0.15倍の深さに存在するトナー粒子断面像が25個数%以上である、静電荷像現像用トナーを提供するものである。

上記静電荷像現像用トナーを用いることにより、耐オフセット性及び保存性を向上させることができる。

#### 【0013】

上記静電荷像現像用トナーは、そのテトラヒドロフラン抽出成分含有量が10～80重量%であることが好ましい。

上記静電荷像現像用トナーは、5mg KOH/g以下の酸価を有することが好ましく、3.25mg HCl/g以下の塩基価を有することが好ましい。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の静電荷像現像用トナーについて説明する。

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなるトナー粒子を含む。また、トナー粒子は、必要に応じて磁性材料等を含有してもよい。

結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙げることができる。

#### 【0015】

着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトの他、あらゆる着色剤および染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40nmであるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックをトナー中に均一に分散でき、カブリも少なくなるので好ましい。

#### 【0016】

フルカレートナーを得る場合は、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。

イエロー着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185および186等が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド31、48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。

着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは1～10重量部である。

#### 【0017】

上記離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシュアトロプシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。

離型剤は1種あるいは2種以上を組み合わせることができる。

#### 【0018】

上記離型剤の中でも、合成ワックス及び多官能エステル化合物が好ましい。これらの中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30～150℃、更に好ましくは40～100℃、最も好ましくは50～80℃の範囲にある多官能エステル化合物が、定着時の定着－剥離性バランスに優れるトナーが得られるので好ましい。特に、分子量が1000以上であり、25℃でスチレン100重量部に対し5重量部以上溶解し、酸価が10mg KOH/g以下であるものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。このような多官能エステル化合物としてはジペンタエリスリトール－ヘキサミリスレートが特に好ましい。吸熱ピーク温度とは、ASTM D 3418-82によって測定される値を意味する。

離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、3～20重量部であり、好ましくは5～15重量部である。

#### 【0019】

本発明の静電荷像現像用トナーには、帯電制御剤が含有されていることが好ましい。帯電制御剤としては、従来からトナーに用いられている帯電制御剤を何ら制限なく用いることができる。用いられる帯電制御剤の中でも、帯電制御樹脂を含有させることが好ましい。その理由として、帯電制御樹脂は結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるからである。帯電制御樹脂としては、特開昭63-60458号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報などの記載に準じて製造される4級アンモニウム（塩）基含有共重合体や、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などの記載に準じて製造されるスルホン酸（塩）基含有共重合体等を用いることができる。

これらの共重合体に含有される4級アンモニウム（塩）基またはスルホン酸（塩）基を有する単量体単位量は、好ましくは0.5～15質量%であり、更に好ましくは1～10質量%である。含有量がこの範囲にあると、トナーの帯電量を制御し易く、カブリの発生を少なくすることができる。

#### 【0020】

帯電制御樹脂としては、重量平均分子量が 2, 0 0 0 ~ 5 0, 0 0 0 のものが好ましく、4, 0 0 0 ~ 4 0, 0 0 0 のものが更に好ましく、6, 0 0 0 ~ 3 5, 0 0 0 のものが最も好ましい。帯電制御樹脂の重量平均分子量が 2, 0 0 0 未満であると、オフセットが発生し、逆に 5 0, 0 0 0 を超えると定着性が悪くなる場合がある。

帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは 4 0 ~ 8 0 ℃であり、更に好ましくは 4 5 ~ 7 5 ℃であり、最も好ましくは 4 5 ~ 7 0 ℃である。ガラス転移温度が 4 0 ℃未満であるとトナーの保存性が悪くなり、8 0 ℃を超えると定着性が低下する場合がある。

上述した帯電制御剤の使用量は、結着樹脂 1 0 0 重量部に対して、通常 0. 0 1 ~ 3 0 重量部であり、好ましくは 0. 3 ~ 2 5 重量部である。

#### 【 0 0 2 1 】

トナー粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型（または、「カプセル型」ともいう。）の粒子とすることができる。コアシェル型粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

通常、このコアシェル型粒子のコア層は前記結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤で構成され、シェル層は結着樹脂のみで構成される。

#### 【 0 0 2 2 】

コアシェル型粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常 8 0 / 2 0 ~ 9 9. 9 / 0. 1 で使用される。

シェル層の割合を上記割合にすることにより、トナーの保存性と低温での定着性を兼備することができる。

#### 【 0 0 2 3 】

コアシェル型粒子のシェル層の平均厚みは、通常 0. 0 0 1 ~ 0. 1  $\mu$ m、好ましくは 0. 0 0 3 ~ 0. 0 8  $\mu$ m、より好ましくは 0. 0 0 5 ~ 0. 0 5  $\mu$ m であると考えられる。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下するおそれがある。なお、コアシェル型のトナー粒子を形成するコア粒子

はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われていればよい。

コアシェル型粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径およびトナー製造時に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

#### 【 0 0 2 4 】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、体積平均粒径  $D_v$  が  $3 \sim 10 \mu m$  であり、 $5 \sim 8 \mu m$  であることが好ましい。 $D_v$  が  $3 \mu m$  未満であるとトナーの流動性が小さくなり、カブリが発生したり、転写残が発生したり、クリーニング性が低下し、 $10 \mu m$  を超えると細線再現性が低下する。

#### 【 0 0 2 5 】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、その体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_p$ ) との比 ( $D_v/D_p$ ) が  $1.0 \sim 1.3$  であり、好ましくは  $1.0 \sim 1.2$  である。 $D_v/D_p$  が  $1.3$  を超えると、カブリが発生する。

トナーの体積平均粒径及び個数平均粒径は、例えば、マルチサイザー（ベックマン・コールター社製）等を用いて測定することができる。

#### 【 0 0 2 6 】

本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、平均円形度が  $0.93 \sim 0.995$  であり、 $0.95 \sim 0.995$  であることが好ましく、 $0.96 \sim 0.995$  であることが更に好ましい。平均円形度が  $0.93$  未満であると、細線再現性が L/L 環境下（温度： $10^\circ C$ 、湿度： $20\%$ ）、N/N 環境下（温度： $23^\circ C$ 、湿度： $50\%$ ）、H/H 環境下（温度： $35^\circ C$ 、湿度  $80\%$ ）のいずれにおいても劣る。

この平均円形度は、転相乳化法、溶解懸濁法及び重合法等を用いて製造することにより、比較的容易に上記範囲とすることができる。

#### 【 0 0 2 7 】

本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を、粒子の投影像の周囲長で除した値として定義される。また、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、トナーの凹凸の度合いを示す指標であり、平均円形度はトナーが完全な球形の場合に 1 を示し、トナーの表面形状が複雑になるほど小さな値となる。平均円形度は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の円相当径の粒子群について測定された各粒子の円形度 ( $C_i$ ) を  $n$  個の粒子について下式よりそれぞれ求め、次いで、下記式より平均円形度 ( $C_a$ ) を求める。

円形度 ( $C_i$ ) = 粒子の投影面積に等しい円の周囲長 / 粒子投影像の周囲長

【0028】

【数 1】

$$\text{平均円形度} = \left( \sum_{i=1}^n (C_i \times f_i) \right) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

【0029】

上記式において、 $f_i$  は円形度  $C_i$  の粒子の頻度である。

上記円形度及び平均円形度は、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」又は「FPIA-2000」を用いて測定することができる。

【0030】

本発明の静電荷像現像用トナーは、それを構成するトナー粒子を樹脂中に包埋させて薄片を切り出した後、トナー粒子断面像を電子顕微鏡で写真撮影し、その写真に観察される、島状分離相を有し、かつトナー粒径が体積平均粒径の 0.6 ～ 1.2 倍であるトナー粒子断面像のうち、島状分離相の最大径が  $1\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、島状分離相の最外部がトナー粒子表面からトナー粒子の粒径の 0.01 ～ 0.15 倍の深さに存在するトナー粒子断面像が 25 個数%以上であり、好ましくは 35 個数%以上であり、更に好ましくは 45 個数%以上である。島状分離相の最外部がトナー粒子表面からトナー粒子の粒径の 0.01 ～ 0.15 倍の深さ

に存在するトナー粒子断面像が25個数%未満であると、定着性が低下する。

#### 【0031】

島状分離相の存在位置について、図面を参照しつつ説明する。図1は、本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子の断面図の模式図を示す一例である。図1中の点線は、トナー粒子10の粒径の0.15倍の深さを示している。なお、図1においては、トナー粒子10の粒径の0.01倍の深さについては、トナー粒子10の表面とほとんど接しているので示していない。図1に示すように、島状分離相12の最外部はトナー粒子の断面表面からトナー粒子の粒径の0.01～0.15倍の深さに存在している。

#### 【0032】

本発明の静電荷像現像用トナーは、テトラヒドロフラン抽出成分含有量が、通常、10～80重量%であり、好ましくは10～70重量%である。テトラヒドロフラン抽出成分含有量が10重量%未満であると、定着性が低下する場合があります。一方、80重量%を超えると、カブリが発生したり、オフセットが発生する場合があります。なお、テトラヒドロフラン抽出成分含有量は後述の方法によって測定することができる。

#### 【0033】

本発明の静電荷像現像用トナーは、好ましくは5mg KOH/g以下の酸価を有し、更に好ましくは3mg KOH/g以下の酸価を有する。静電荷像現像用トナーの酸価が5mg KOH/gを超えると、カブリが発生する場合があります。

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、好ましくは3.25mg HCl/g以下の塩基価を有し、更に好ましくは3mg HCl/g以下の塩基価を有する。静電荷像現像用トナーの塩基価が3.25mg HCl/gを超えると、カブリが発生する場合があります。

静電荷像現像用トナーの酸価及び塩基価は、後述の方法によって測定することができる。

#### 【0034】

本発明の静電荷像現像用トナーは、そのまま電子写真の現像に用いることもできるが、通常は、静電荷像現像用トナーの帯電性、流動性、保存安定性等を調

整するために、トナー粒子表面に、該トナー粒子よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤という。）を付着又は埋設させてから用いることが好ましい。

外添剤としては、通常、流動性や帯電性を向上させる目的で使用されている無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。外添剤として添加するこれらの粒子は、トナー粒子よりも平均粒径が小さい。例えば、無機粒子としては、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫などが挙げられ、有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレンーアクリル酸エステル共重合体粒子、コアがスチレン重合体で、シェルがメタクリル酸エステル重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、シリカ粒子や酸化チタン粒子が好適であり、この表面を疎水化处理した粒子が好ましく、疎水化处理されたシリカ粒子が特に好ましい。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、通常、0.1～6重量部である。

#### 【0035】

本発明の静電荷像現像用トナーは、前述した範囲の特性を有するものを与えることができる方法であれば、その製造方法に特に制限はないが、重合法によって製造することが好ましい。

次に、重合法により静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子を製造する方法について説明する。

本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子は、例えば、重合性単量体、着色剤、離型剤及び帯電制御樹脂を含有する重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水性分散媒中に分散させ、液滴を形成し、次いで、水性分散媒を目標重合温度まで昇温させて重合するトナーの製造において、酸素存在下で重合することにより製造することができる。好ましくは、昇温開始から目標重合温度までは窒素雰囲気下で重合し、目標重合温度に達した後は酸素存在下で重合することにより製造することができる。ここで、酸素存在下とは重合系内に酸素が少量でも存在している状態のことをいう。重合系内に酸素を存在させる方法としては、重合系の液層又は気層に酸素もしくは空気を導入すればよい。このとき、酸素は取り扱いに注意を要するので、空気を用いることが好ましい。重合系内の



酸素濃度としては、空気と同程度の 2 0 % 程度でよい。

昇温を開始する前までの水性分散媒の温度は、通常 1 0 ～ 4 0 ℃ であり、好ましくは 2 0 ～ 3 0 ℃ の範囲に調整する。この温度が高すぎると系内で部分的に重合反応が開始してしまう。逆にこの温度が低すぎると攪拌により液滴を形成する場合、系の流動性が低下して、液滴の形成に支障を来す場合がある。

#### 【 0 0 3 6 】

また、水性分散媒の温度を目標重合温度まで昇温させる方法としては、目標重合温度よりも 5 ℃ 低い温度までは 2 5 ～ 8 0 ℃ / 時間で昇温させ、目標重合温度よりも 5 ℃ 低い温度から目標重合温度までは 3 ～ 1 0 ℃ / 時間で昇温させることが好ましい。

目標重合温度よりも 5 ℃ 低い温度までの温度上昇が 2 5 ℃ / 時間よりも小さいと、島状分離相の位置がトナー粒子の中心部に形成され、すなわちトナー粒子表面からトナー粒子の粒径の 0 . 0 1 ～ 0 . 1 5 倍までの深さに存在するトナー粒子の個数割合が小さくなり、定着性が低下する場合がある。一方、温度上昇が 8 0 ℃ / 時間よりも大きいと、オフセットが発生する場合があり、また重合速度が大きいため、反応の制御が困難になり危険である。

目標重合温度よりも 5 ℃ 低い温度から目標重合温度までの温度上昇が 3 ℃ / 時間よりも小さいと、重合時間が長くなる場合があり、一方、1 0 ℃ / 時間よりも大きいと、オフセットが発生する場合がある。

水性分散媒の温度上昇を上述のように調整する方法は特に限定されないが、例えば水性分散媒の温度を測定し、この測定値に基づいて、反応器のジャケット温度を後述の制御方法等によって制御し、水性分散媒の温度を調整する。

水性分散媒の温度の制御方法は、通常の制御方法を採用することができる。具体的には、P 制御、P I 制御、P I D 制御、最適制御、ファジー制御、カスケード制御等の制御アルゴリズムを用いたフィードバック制御、フィードフォワード制御等が挙げられる。

#### 【 0 0 3 7 】

本発明では、重合性単量体組成物を得るときに、予め着色剤と帯電制御樹脂を混合して製造した帯電制御樹脂組成物を得、それを離型剤等とともに重合性単量

体に添加して混合することが好ましい。その際、着色剤は、帯電制御樹脂 100 重量部に対して、通常 10～200 重量部、好ましくは 20～150 重量部である。

帯電制御樹脂組成物の製造には、有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤を用いることで、帯電制御樹脂が柔らかくなり、顔料と混合し易くなる。

#### 【0038】

有機溶剤の量は、帯電制御樹脂 100 重量部に対して、通常、0～100 重量部、好ましくは 5～80 重量部、さらに好ましくは 10～60 重量部であり、この範囲にあると分散性と加工性のバランスが優れる。また、このとき、有機溶剤は、一度に全量を添加しても、あるいは混合状態を確認しながら、何回かに分割して添加しても良い。

混合は、ロール、ニーダー、一軸押出機、二軸押出機、バンバリー、ブス・コニーダー等を用いて行うことができる。有機溶剤を用いる場合は、有機溶剤が外部に漏れない密閉系の混合機が好ましい。

また、混合機にはトルクメーターが設置されていることが、トルクのレベルで分散性を管理することができるので好ましい。

#### 【0039】

重合性単量体としては、例えば、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、結着樹脂成分となる。

モノビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボニル等の（メタ）アクリル系共重合体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。

モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と（メタ）アクリル系単量体との併用などが好適に用いられる。

## 【0040】

モノビニル単量体と共に、架橋性単量体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。架橋性単量体の使用量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1～2重量部である。

## 【0041】

また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。

マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。

マクロモノマーの使用量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.03～5重量部、さらに好ましくは0.05～1重量部である。

## 【0042】

重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノバレリク酸)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-t-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオ

キシイソブチレート等の過酸化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いてもよい。

#### 【0043】

重合性単量体の重合に用いられる重合開始剤の使用量は、重合性単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0.1～20 重量部であり、更に好ましくは 0.3～15 重量部であり、最も好ましくは 0.5～10 重量部である。重合開始剤は、重合性単量体組成物中にあらかじめ添加しておいてもよいが、場合によっては、液滴形成後の水性分散媒中に添加してもよい。

#### 【0044】

また、重合に際しては、水性媒体中に分散安定化剤を使用する。該分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどの無機塩；シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の無機酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の無機水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定化剤は 1 種又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0045】

上記分散安定化剤の中でも、特に難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、分散安定化剤の洗浄後の残存量が少なく、かつ画像を鮮明に再現することができるので好ましい。難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価無機化合物の水溶液の pH を 7 以上にすることによって得られる難水溶性の無機水酸化物のコロイド、特に水溶性多価無機化合物と水酸化アルカリ金属塩との反応により生成する難水溶性の無機水酸化物のコロイドが好ましく用いられる。

#### 【0046】

上記分散安定化剤の使用量は、重合性単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0.1～20 重量部である。分散安定化剤の使用量が 0.1 重量部未満であると十分な重合安定性を得ることが困難になり、重合凝集物が生成しやすくなる場

合があり、一方、20重量部を超えて使用すると、重合後のトナー粒径が細くなりすぎ、実用的でなくなる場合がある。

#### 【0047】

また、重合に際しては、分子量調整剤を使用することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えばt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類等が挙げられる。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部であり、更に好ましくは0.1~5重量部である。

#### 【0048】

上述した、好ましいコアシェル型トナー粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、スプレイドライ法、界面反応法、in situ重合法、相分離法などの方法が挙げられる。具体的には、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られたトナー粒子をコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型トナー粒子が得られる。この製造方法の中でも、in situ重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

#### 【0049】

in situ重合法によるコアシェル型トナー粒子の製造方法を以下に説明する。

コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル型トナー粒子を得ることができる。

シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して重合する方法などを挙げることができる。

シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャボ

ンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

#### 【0050】

シェル用重合性単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0051】

シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加することがコアシェル型トナー粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性重合開始剤が移動し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

#### 【0052】

水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、2, 2'-アゾビス-（2-メチル-N-（1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部である。

#### 【0053】

重合の際の温度は、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60～95℃である。また、反応時間は好ましくは1～20時間であり、更に好ましくは2～10時間である。重合終了後に、常法に従い、濾過、洗浄、脱水および乾燥の操作を、必要に応じて数回繰り返すことが好ましい。

#### 【0054】

重合によって得られるトナー粒子の水分散液は、分散安定化剤として無機水酸化物等の無機化合物を使用した場合は、酸又はアルカリを添加して、分散安定化剤を水に溶解して、除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性無機水酸化物のコロイドを使用した場合には、酸を添加して、水分散液のpHを6

． 5以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、酢酸などの有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

水系分散媒中からトナー粒子を濾過脱水する方法は特に制限されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法などを挙げることができる。これらのうち遠心濾過法が好適である。

#### 【0055】

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー粒子及び外添剤、また必要に応じてその他の微粒子をヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得られる。

#### 【0056】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されないことはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および％は、特に断りのない限り重量部又は重量％を表す。

#### 【0057】

本実施例では、以下の方法で静電荷像現像用トナーの評価を行った。

##### (1) 粒径

体積平均粒径 ( $D_v$ )、粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径 ( $D_p$ ) との比 ( $D_v/D_p$ ) は、粒径測定機 (ベックマン・コールター社製、機種名「マルチサイザー」) により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径：100  $\mu\text{m}$ 、媒体：イソトンII、測定粒子個数：50,000個の条件で行った。

#### 【0058】

##### (2) 平均円形度

容器中に、予めイオン交換水10mlを入れ、その中に分散剤としての界面活性剤 (アルキルベンゼンスルホン酸) 0.02gを加え、更に測定試料0.02gを加え、超音波分散機で60W、3分間分散処理を行った。測定時のトナー濃度を3,000～10,000個/ $\mu\text{L}$ となるように調整し、1  $\mu\text{m}$ 以上の円相

当径のトナー粒子 1, 000~10, 000 個についてシスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」を用いて測定した。測定値から平均円形度を求めた。

### 【0059】

#### (3) 島状分離相の位置

静電荷像現像用トナーをエポキシ樹脂中に分散させて硬化させ、 $-80^{\circ}\text{C}$ の温度に冷却してマイクロトームで切断して、薄片を作製した。薄片を 0.5% 濃度の四酸化ルテニウム水溶液蒸気にて約 5 分間染色し、TEM (透過型電子顕微鏡) による観察を行った。トナーの濃度は (倍率 2, 000~6, 000 倍)  $28 \times 35 \mu\text{m}$  の範囲に 5~20 個の断面が観察できるように調整した。撮影した写真画像はマイクロトームで切断した際に、切断方向に楕円形に変形している場合があり、この場合は、画像データをスキャナーでパソコンに取り込み、切断方向の歪みを、歪み方向に像全体で収縮修正した。

上述した、 $28 \times 35 \mu\text{m}$  の範囲の画像中で、トナー断面の全体像が写し出されていないもの、及び体積平均粒径の 0.6~1.2 倍からはずれるトナー粒子断面は評価から除外した。

また、島状分離相の最大径が  $1 \mu\text{m}$  以上のものだけで評価した。また、断面に 2 個以上の島状分離相が観察されるものは、いずれか 1 個の最外部がトナー粒子表面からトナー粒子の粒径の 0.01~0.15 倍までの深さに存在すれば、トナー粒子の粒径の 0.01~0.15 倍の深さに島状分離相の最外部があるとした。

それぞれ、島状分離相が観察された画像において、島状分離相の最外部からトナー周縁までの最短長  $d$  を測定した (図 1 参照)。

$d$  が、島状分離相が観察されたトナー粒子の粒径の 0.01~0.15 倍の範囲であれば、トナー粒子表面からトナー粒子の 0.01~0.15 倍までの深さに島状分離相が存在すると判定した。

### 【0060】

#### (4) テトラヒドロフラン抽出成分含有量

トナー 0.8~1.0 g を秤量し、円筒ろ紙 (東洋ろ紙製: No. 86R) に



入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) 100 ml を用いて6時間抽出を行った。抽出液からTHFを蒸発除去して、不揮発分を得、それを50℃の温度で1時間真空乾燥した後、秤量した。この秤量値を、最初に秤量したトナーの秤量値で除して、THF抽出成分含有量を求めた。

#### 【0061】

##### (5) 静電荷像現像用トナーの塩基価

静電荷像現像用トナー100 gを、テトラヒドロフラン (THF) 100 ml に溶解し、ろ紙で吸引ろ過を行い、不溶成分を除去した。不溶成分を除去した溶液を、ポアサイズが0.45  $\mu$ mのフィルターでろ過し、0.01 N過塩素酸MIBK溶液で滴定した。中和に要した過塩素酸溶液の量より、トナー中の塩基量を求め、塩基価 (mg HCl / g) とした。滴定には、自動電位差滴定装置AT-500N (京都電子工業社製) を用い、電極としては、#100-C172 (京都電子工業社製) を用いた。測定は、空気中の水分及び二酸化炭素の影響を受けないように注意して行った。

#### 【0062】

##### (6) 静電荷像現像用トナーの酸価

0.01 M濃度のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH) のMIBK溶液15 ml及びTHF100 mlに、静電荷像現像用トナー100 gを溶解し、ろ紙で吸引ろ過を行い、不溶成分を除去した。不溶成分を除去した溶液を、ポアサイズが0.45  $\mu$ mのフィルターでろ過した。ろ液10 mlを、THF100 mlで希釈し、0.01 M過塩素酸溶液で滴定 (逆滴定) し、酸価 (mg KOH / g) とした。滴定には、自動電位差滴定装置AT-500N (京都電子工業社製) を用い、電極としては、#100-C172 (京都電子工業社製) を用いた。測定は、空気中の水分及び二酸化炭素の影響を受けないように注意して行った。

#### 【0063】

##### (7) トナーの定着温度

市販の600 dpi非磁性一成分現像方式のプリンター (14枚機) の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行っ

た。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を 5℃ずつ変化させて、それぞれの温度での現像剤の定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度を I D 前、テープ剥離後の画像濃度を I D 後とすると、定着率は、下記式から算出することができる。

$$\text{定着率 (\%)} = (\text{I D 後} / \text{I D 前}) \times 100$$

なお、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製 スコッチメンディングテープ 810-3-18）を貼り、500 g のスチールローラで押圧して付着させ、次いで、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作のことを意味する。また、画像濃度は、マクベス社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。定着試験において、定着率が 80 % になる定着ロールの温度を現像剤の定着温度とした。

#### 【0064】

##### (8) ホットオフセット

上記 (7) の定着温度の測定と同様にして、定着ロールの温度を 5℃ずつ変化させて印字し、定着ロール上にトナーが残留して汚れが発生する温度をホットオフセット発生温度とした。

##### (9) 流動性

目開きが、それぞれ 150  $\mu\text{m}$ 、75  $\mu\text{m}$  及び 45  $\mu\text{m}$  の 3 種の篩を、この順に上から重ね、一番上に配置された篩の上に、試料（トナー）4 g を精秤して載せた。次いで、重ねた 3 種の篩を、粉体測定機（ホソカワミクロン社製：商品名「Powder Tester」）を用いて、振動強度 4 の条件で 15 秒間振動させてから、各篩の上に残留したトナーの質量を測定する。各測定値を以下の算出式に挿入し、流動性の値とする。1 試料について 3 度測定を行い、その平均値を求めた。

算出式：

$$a = (\text{目開き } 150 \mu\text{m} \text{ の篩の上に残留したトナーの質量 (g) }) / 4 \text{ (g)} \times 100$$

$b = (\text{目開き } 75 \mu\text{m の篩の上に残留したトナーの質量 (g)}) / 4 \text{ (g)} \times 100 \times 0.6$

$c = (\text{目開き } 45 \mu\text{m の篩の上に残留したトナーの質量 (g)}) / 4 \text{ (g)} \times 100 \times 0.2$

流動性 (%) =  $100 - (a + b + c)$

#### 【0065】

##### (10) 保存性

静電荷像現像用トナーを容器に入れて、密閉した後、温度を 55℃にした恒温水槽の中に沈め、8時間経過した後に取り出して、42メッシュの篩いの上でできるだけ構造を破壊しないように、容器内から静電荷像現像用トナーを取り出し、かつ注意深く篩上に移す。この篩を(9)で用いた粉体測定機で振動の強度を 4.5に設定して、30秒間振動した後、篩い上に残った静電荷像現像用トナーの重量を測定し、これを凝集したトナーの重量とした。最初に容器に入れた静電荷像現像用トナーの重量に対する凝集トナーの重量の割合(重量%)を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。なお、トナーの保存性(重量%)は、数値が小さい方が優れたものである。

#### 【0066】

##### (11) 解像度

上述した市販プリンターを用い、1ドットのラインと1ドットのホワイトライン、2ドットのラインと2ドットのホワイトラインを印字し、印字した画像を光学顕微鏡で観察し、それらの画質が再現できているか、以下の基準で評価した。

○: 1ドットのライン及び1ドットのホワイトラインを再現している。

△: 1ドットのライン及び1ドットのホワイトラインを再現できなく、2ドットのライン及び2ドットのホワイトラインは再現できている。

×: 2ドットのライン及び2ドットのホワイトラインは再現できていない。

#### 【0067】

##### 製造例 1

##### 帯電制御樹脂組成物の製造

スチレン 82%、アクリル酸ブチル 11%及び2-アクリルアミド-2-メチ

ルプロパンスルホン酸 7 % を重合してなる帯電制御樹脂（重量平均分子量：1 0 , 0 0 0、ガラス転移温度：6 5 ℃）1 0 0 部を、トルエン 2 4 部及びメタノール 6 部に分散させ、冷却しながらロールにて混合した。帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、シアン顔料（P. B. ピグメントブルー 1 5 : 3 ; クラリアント社製）1 0 0 部を徐々に添加して、1 時間混合を行い、帯電制御樹脂組成物を製造した。この時、ロール間隔は、初期 1 mm であり、その後、徐々に間隔を広げ、最後は 3 mm まで広げ、有機溶剤（トルエン／メタノール＝4 / 1 混合溶剤）を、帯電制御樹脂組成物の混合状態を見ながら何度かに分けて追加した。なお、添加した有機溶剤は、混合終了後に減圧下で除去した。

### 【0 0 6 8】

#### 実施例 1

イオン交換水 2 5 0 部に塩化マグネシウム 9 . 8 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 5 0 部に水酸化ナトリウム 6 . 9 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。

### 【0 0 6 9】

スチレン 8 2 部及びアクリル酸ブチル 1 8 部からなるコア用重合性単量体組成物と、製造例 1 で得られた帯電制御樹脂組成物 1 2 部、t - ブチルメルカプタン 3 部及びジペンタエリスリトールテトラミリスレート 1 0 部とを攪拌、混合して均一分散し、コア用重合性単量体組成物を得た。

一方、メタクリル酸メチル（計算  $T_g = 1 0 5 ^\circ\text{C}$ ）2 部及び水 1 0 0 部を超音波乳化機にて微分散化処理してシェル用重合性単量体の水分散液を得た。

### 【0 0 7 0】

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート（日本油脂（株）製、商品名「パーブチル O」）6 部を添加した。次いで、エバラマイルダー（荏原製作所（株）製、商品名「MDN 3 0 3 V」）を用いて、1 5 , 0 0 0 r p m の回転数で 3 0 分間高剪断攪拌して、更に小さいコア用重合性単量体組成物の液滴を形成させた。液滴が形成されたコア用重合性単量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装

着した反応器に入れ、酸素存在下で昇温を開始し、目標重合温度の90℃で重合した。重合転化率がほぼ100%に達した時に、上述のようにして得られたシェル用重合性単量体の水分散液、及び2, 2'-アゾビス(2-メチル-N(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド(和光純薬工業(株)製、商品名「VA-086」) 0.2部を反応器に入れた。重合反応を3時間継続した後、反応を停止し、pH9.5のコアシェル型のトナー粒子の水分散液を得た。

#### 【0071】

上述のようにして得られたコアシェル型重合体トナー粒子の水分散液を攪拌しながら硫酸により系のpHを5以下に調整して酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。

上述のようにして得られたトナー粒子100部に、疎水化处理されたコロイダルシリカ(日本エアロジル社製:RX-200) 0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、負帯電性静電荷像現像用トナーを調製した。得られた静電荷像現像用トナーについて、上述した評価を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0072】

##### 実施例2

形成されたコア用重合性単量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れた後、窒素気流下で目標重合温度より5℃低い温度までは80℃/hrで昇温し、目標重合温度より5℃低い温度から目標重合温度までは7℃/hrで昇温し、水分散液の温度が90℃に達した後に、反応系の気相に空気を導入しながら重合を行った以外は、実施例1と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

また、得られたトナー粒子について実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

#### 【0073】

### 実施例 3

コア用重合性単量体として、スチレン 85 部、2-エチルヘキシルアクリレート 15 部、及びジビニルベンゼン 0.5 部からなる重合性単量体を用いた以外は実施例 1 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

また、得られたトナー粒子について実施例 1 と同様に操作を行い、静電荷像現像用トナーを得た。得られた静電荷像現像用トナーの特性及び画像等の評価を実施例 1 と同様にして行った。その結果を表 1 に示す。

### 【0074】

#### 比較例 1

イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム 9.8 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム 6.9 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。

### 【0075】

スチレン 80.5 部及びアクリル酸ブチル 19.5 部からなるコア用重合性単量体組成物と、製造例 1 で得られた帯電制御樹脂組成物 12 部、t-ブチルメチルカルプタン 3 部及びペンタエリスリトールテトラステアレート 10 部とを攪拌、混合して均一分散し、コア用重合性単量体組成物を得た。

一方、メタクリル酸メチル（計算  $T_g = 105^\circ\text{C}$ ）2 部及び水 100 部を超音波乳化機にて微分散化処理してシェル用重合性単量体の水分散液を得た。

### 【0076】

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂（株）製、商品名「パーブチル O」）6 部を添加した。次いで、エバラマイルダー（荏原製作所（株）製、商品名「MDN303V」）を用いて、15,000 rpm の回転数で 30 分間高剪断攪拌して、更に小さいコア用重合性単量体組成物の液滴を形成させた。液滴が形成されたコア用重合性単量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、窒素雰囲気下で昇温を開始し、目標重合温度の  $90^\circ\text{C}$  で重合した。重合転化率がほぼ 100% に達した時に、上述のようにして得られたシ

エル用重合性単量体の水分散液、及び2, 2'-アゾビス(2-メチル-N(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド(和光純薬工業(株)製、商品名「VA-086」)0.2部を反応器に入れた。重合反応を8時間継続した後、反応を停止し、pH9.5のコアシェル型のトナー粒子の水分散液を得た。

#### 【0077】

上述のようにして得られたコアシェル型重合体トナー粒子の水分散液を攪拌しながら硫酸により系のpHを5以下に調整して酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。

上述のようにして得られたトナー粒子100部に、疎水化处理されたコロイダルシリカ(日本エアロジル社製:RX-200)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、負帯電性静電荷像現像用トナーを調製した。得られた静電荷像現像用トナーについて、上述した評価を行った。評価結果を表2に示す。

#### 【0078】

##### 比較例2

0.1Mの $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液と1Mの $\text{CaCl}_2$ 水溶液を用意する。TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)に0.1Mの $\text{Na}_3\text{PO}_4$ を225部とイオン交換水355部を投入し、12000rpmで攪拌した。1M $\text{CaCl}_2$ 水溶液34部を、70℃に加温した上記ホモミキサー攪拌下に徐々に加え、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ コロイド分散液を調製した。

#### 【0079】

スチレン85部、2-エチルヘキシルアクリレート15部、C. I. ピグメントブルー15:35部、スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体( $M_w=50,000$ 、 $M_w/M_n=2.5$ 、酸価=50)2.5部、パラフィンワックス(m.p. 70℃)30部及びジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物1.5部のうち、C. I. ピグメントブルー15:3とジ-tert-

ブチルサリチル酸金属化合物とスチレンだけをエバラムイルダー（荏原製作所製）を用いて予備混合を行った。次に上記処方すべてを60℃に加温し、溶解・分散して単量体混合物とした。さらに60℃に保持しながら、重合開始剤2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）5部、及びジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート0.5部を溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃、N<sub>2</sub>雰囲気下においてTK式ホモミキサーにて10,000rpmで20分間攪拌し、トナー粒子サイズの懸濁液滴を形成した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃で3時間反応させた。この時点での重合転化率は90%であった。その後、液温を80℃とし更に10時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、濾過、水洗、乾燥してトナー粒子を得た。

#### 【0080】

トナー粒子の表面は、陥没したような起伏を持ち不定形化していることが電子顕微鏡による観察で確認された。さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表層部とワックスを主体とする中心部に分かれており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、島状分離相が存在しないことが確認された。

#### 【0081】

上述のようにして得られたトナー粒子100部に、疎水化处理したコロイダルシリカ（日本エアロジル社製：RX-200）0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、負帯電性静電荷像現像用トナーを調製した。得られた静電荷像現像用トナーについて、上述した評価を行った。評価結果を表2に示す。

#### 【0082】



【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
トナー特性			
体積平均粒径 $D_v(\mu m)$	7.5	7.5	7.5
粒径分布(DV/Dp)	1.2	1.2	1.2
平均円形度	0.97	0.97	0.97
島状分離相の位置 (個数%)	30	49	55
THF 抽出成分 (重量%)	70	67	36
酸価 (mg KOH/g)	2.5	2.4	2.5
塩基価 (mg HCl/g)	0.3	0.3	0.2
画質特性			
トナー定着温度 (°C)	125	120	120
ホットオフセット (°C)	190	200	205
流動性	75	70	75
保存性	6	4	3
解像度(600dpi)	○	○	○

【0083】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2
トナー特性		
体積平均粒径 $D_v(\mu m)$	7.7	7.8
粒径分布(DV/Dp)	1.3	1.3
平均円形度	0.98	0.95
島状分離相の位置 (個数%)	21	0
THF 抽出成分 (重量%)	48	75
酸価 (mg KOH/g)	2.9	5.1
塩基価 (mg HCl/g)	0.3	0.3
画質特性		
トナー定着温度 (°C)	130	140
ホットオフセット (°C)	175	160
流動性	40	30
保存性	20	50
解像度(600dpi)	△	×

【0084】

表 1 の静電荷像現像用トナーの評価結果から、以下のことがわかる。

島状分離相の最外部がトナー粒子表面から体積平均粒径の 0. 0 1 ~ 0. 1 5 倍までの深さに存在するトナー粒子断面像の個数%が、本発明で規定した範囲より小さい、比較例 1 及び 2 の静電荷像現像用トナーは、耐ホットオフセット性、流動性、保存性及び解像度が良好でない。

これに対して、本発明の実施例 1 及び 2 の静電荷像現像用トナーは、耐ホットオフセット性、流動性、保存性及び解像度が良好である。

#### 【 0 0 8 5 】

##### 【発明の効果】

本発明により、耐ホットオフセット性、流動性、保存性及び解像度に優れた静電荷像現像用トナーが提供される。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

図 1 は、本発明の静電荷像現像用トナーを構成するトナー粒子の断面図の模式図を示す一例である。

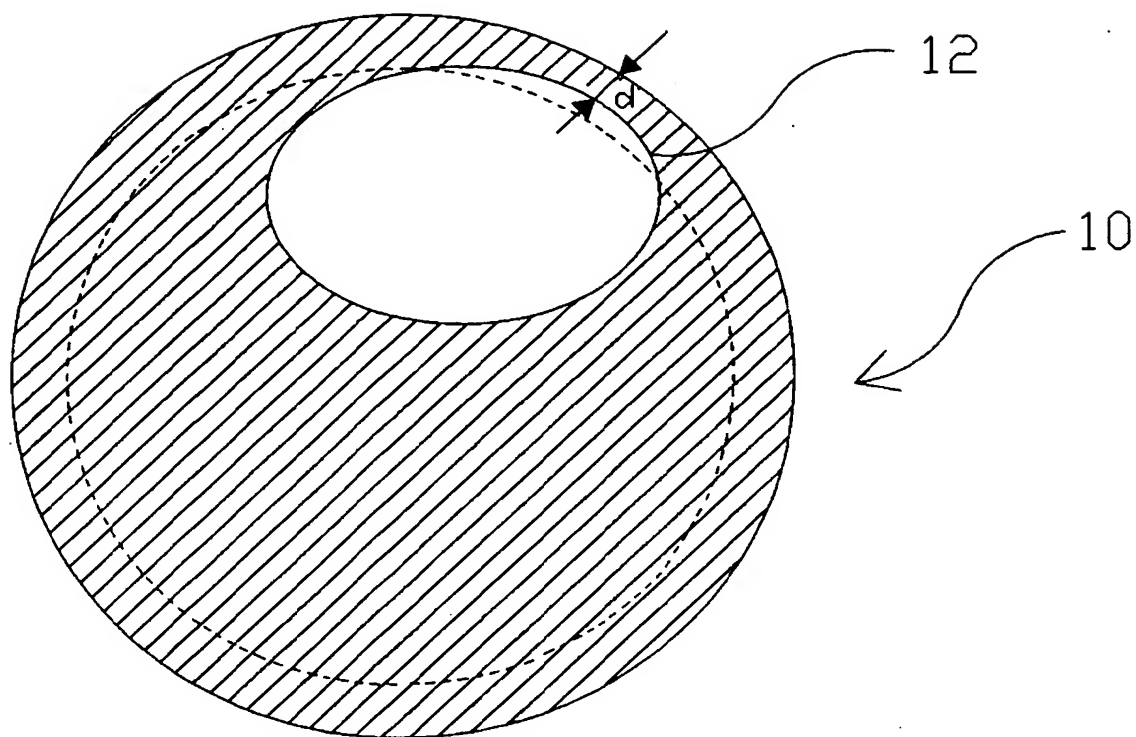
##### 【符号の説明】

1 0 トナー粒子

1 2 島状分離相

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な耐ホットオフセット性及び保存性を有する静電荷像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなるトナー粒子を含有し、該トナー粒子の体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $3 \sim 10 \mu m$  であり、体積平均粒径と個数平均粒径 ( $D_p$ ) との比 ( $D_v/D_p$ ) が  $1 \sim 1.3$  であり、平均円形度が  $0.93 \sim 0.995$  であり、該トナー粒子を樹脂中に包埋させて薄片を切り出した後、トナー粒子断面像を電子顕微鏡で写真撮影し、その写真に観察される、島状分離相を有し、かつトナー粒径が体積平均粒径の  $0.6 \sim 1.2$  倍であるトナー粒子断面像のうち、島状分離相の最大径が  $1 \mu m$  以下であり、島状分離相の最外部がトナー粒子表面から該トナー粒子の粒径の  $0.01 \sim 0.15$  倍の深さに存在するトナー粒子断面像が  $25$  個数%以上である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 2 5 7 4 1
受付番号	5 0 3 0 0 1 6 6 1 2 5
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 2 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月 3日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 5 7 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 2 9 1 1 7 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号
氏 名	日本ゼオン株式会社